

Авторефер.

С 46

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Ставицер И.И.

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРОВ
ПЕРЕД НАНЕСЕНИЕМ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫХ ВАКУУМНЫХ
ПОКРЫТИЙ

/05.358 - химическое сопротивление и защита
от коррозии/.

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Одесса - 1970 г.

Печенько 1980

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Ставицер И.И.

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРОВ
ПЕРЕД НАНЕСЕНИЕМ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫХ ВАКУУМНЫХ
ПОКРЫТИЙ

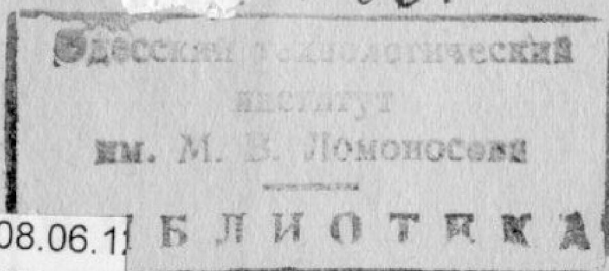
/05.958 - химическое сопротивление и защита
от коррозии/.

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Одесса - 1970 г.

v011501



2 ОНАХТ

08.06.11

Исследование активац



v011501

Работа выполнена в лаборатории защитно-декоративных покрытий Украинского научно-исследовательского и конструкторско-технологического института местной промышленности.

Научный руководитель - доктор химических наук, профессор И.Л.Ройх.

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук, профессор Н.В.Катц,
Кандидат химических наук В.В.Будкевич.

Ведущее предприятие - Институт химии высокомолекулярных соединений Академии Наук УССР.

Автореферат разослан "21" мая 1970 г.

Защита диссертации состоится "26" июня 1970 г. на заседании Совета Одесского технологического института имени М.В.Ломоносова.

Просим Ваши отзывы в двух экземплярах присылать по адресу: г.Одесса-39, ул.Свердлова 112, Технологический институт им.М.В.Ломоносова.

Ученый секретарь Совета

Л.А.Запорожец

Металлизация в вакууме является перспективным способом декоративной отделки и придания поверхности полимерных материалов физических свойств, присущих металлам. Вакуумная металлизация позволяет значительно расширить области применения полимеров в народном хозяйстве, в том числе для замены металлов. Металлизированные пластмассовые изделия обладают по сравнению с металлическими меньшим весом, меньшей трудоемкостью изготовления и, как правило, более высокой коррозионной стойкостью.

Одним из основных показателей качества вакуумных металлических покрытий является адгезия к полимерной подложке. Величина адгезии в значительной степени определяет механическую прочность тонких металлических покрытий, их износостойкость, структурные и другие свойства. Необходимым условием получения надежной адгезии вакуумных покрытий к полимерам является предварительная подготовка поверхности подложки, заключающаяся в очистке от загрязнений, активации и, в ряде случаев, нанесении грунтовочных лаковых покрытий. Наименее исследованными являются процессы активации поверхности полимеров, что не позволяет выбрать из большого количества существующих способов активации наиболее рациональный для технологии вакуумной металлизации.

Особое значение приобретает активация инертных полимеров с низкой свободной поверхностной энергией. Однако, в настоящее время практически отсутствуют исследования, устанавливающие влияние параметров процессов активации этих полимеров на адгезию к их поверхности вакуумных покрытий.

Основной задачей настоящей работы явилось исследование влияния различных способов активации на адгезию вакуумных покрытий с целью выбора наиболее рационального способа и оптимальных режимов его применения в технологии вакуумной металлизации полимерных материалов. Кроме того, в работе изучалось влияние активации на некоторые свойства полимеров и

вакуумных покрытий. Ввиду отсутствия надежных методов оценки эффективности активации, была проведена разработка соответствующих методов.

Исследования проводились, главным образом, с полимерными подложками из полиэтилена и полистирола, металлизированными алюминием. Такой выбор объектов исследования объясняется широким применением этих материалов в промышленной практике вакуумной металлизации и сложностью получения надежной адгезии грунтовочных и вакуумных покрытий для данных систем.

1. Методика эксперимента.

В качестве объектов исследования использовались образцы /пластинки 25x25x3 мм/ из полиэтилена высокого давления и блочного полистирола, изготовленные методом литья под давлением. Отдельные исследования проводились так же на образцах из политетрафторэтилена, полипропилена, полиэтилен-терефталата, капрона и др.

Был исследован ряд способов активации поверхности полимеров, применяемых в лабораторной и промышленной практике перед нанесением различных типов покрытий.

Активация поверхности полимеров в тлеющем разряде и нанесение вакуумных металлических покрытий проводились на установке РР-600, тип Ш /ЧССР/. В процессе активации проводился контроль и регулирование давления в вакуумной камере, напряжения на электродах ионизации /и плотности тока/, а также длительности обработки. Нанесение металлических покрытий, главным образом, алюминиевых, а также покрытий из цинка, магния, титана, никеля, серебра и хрома /производилось термическим испарением с вольфрамовых проволочных спиралей при контролируемых условиях /давлении, силе тока испарителя, навеске испаряемого металла и длительности испарения/. Толщина металлических покрытий составляла 0,1 - 0,15 мкм.

Активацию поверхности полимеров в хромовой кислоте проводили в растворе следующего состава:

75 в.ч. $K_2Cr_2O_7$, 120 в.ч. H_2O и 1500 в.ч. H_2SO_4 , при температуре 60° .

Газопламенная активация поверхности проводилась с помощью горелки, работающей на метано-воздушной смеси. Исследования проводились при контролируемых параметрах обработки: расхода газов, температуры факела, расстояния образцов от сопла горелки и длительности обработки.

Проводилась обработка поверхности полимеров растворителями: толуолом /для полиэтилена/ и ацетоном /для полистирола/.

Активация поверхности полиэтилена прививкой полиакриловой кислоты проводилась фотохимическим способом из газовой фазы мономера. Предварительно в полимер вводился сенсибилизатор - треххлористый фосфор. Контроль прививки осуществлялся по привесу образцов.

Для оценки эффективности активации определялись краевые углы смачивания поверхности полимера водой, критическое поверхностное натяжение смачивания и проводились измерения адгезии и износостойкости вакуумных металлических покрытий.

Краевые углы смачивания определялись с помощью фотоувеличителя по проекции силуэта капли воды на поверхности образца.

Для определения величины критического поверхностного натяжения смачивания $\sigma_{кр}$ измерялись краевые углы смачивания θ полимера водно-спиртовыми растворами с различными значениями поверхностного натяжения. Величина $\sigma_{кр}$ определялась путем экстраполяции графической зависимости $\cos \theta = f/\sigma$ до значения $\cos \theta = 1$.

Адгезия вакуумных и грунтовочных лаковых покрытий определялась методом нормального отрыва с помощью стальных штифтов, приклеенных эпоксидным клеем к поверхности покрытия.

Для изучения влияния активации на адгезионные свойства поверхности определялась также способность полиэтилена к свариванию и адгезия алюминиевой фольги к полиэтилену. Сварка производилась на контактном устройстве при постоянной температуре и удельном давлении сварного инструмента; адгезия определялась на разрывной машине.

Для определения износостойкости покрытий разработаны устройства с фотоэлектрическим и резонансным датчиками, позволяющие непрерывно исследовать кинетику истирания покрытий различными абразивами. Принцип работы устройства с фотоэлектрическим датчиком основан на измерении оптической плотности вакуумного покрытия в процессе истирания, устройства с резонансным датчиком - на измерении толщины металлической пленки с помощью электронного толщиномера.

Для изучения структурных изменений поверхностных слоев полимеров проводились рентгенографические исследования с помощью дифрактометра УРС-50И/, микроструктурные исследования /на микроскопе МИМ-8М/, исследования кинетики набухания /растворения/ полимеров в о-ксилоле.

Изменение физико-механических свойств полимеров в результате активации определялось по изменению предела прочности полимера при растяжении и относительного удлинения при разрыве /с помощью разрывной машины с усилием до 4 кгс/.

Способность активированной в тлеющем разряде поверхности полиэтилена инициировать привитую полимеризацию определялась прививкой полиакриловой кислоты /из газовой фазы мономера/ и полистирола /из жидкой фазы/. Эффект прививки оценивался по весовому количеству привитой полиакриловой кислоты и по способности привитого слоя полистирола окрашиваться в растворе кислотного оранжевого красителя.

6.-

П. Исследование процесса активации поверхности полимеров в тлеющем разряде.

Изучалось влияние напряжения, плотности тока, давления в разрядной камере и длительности обработки на эффективность активации.

Установлено, что рост напряжения и плотности тока приводит к увеличению эффективности активации: уменьшению краевых углов смачивания полимера водой и увеличению адгезии вакуумных металлических покрытий. Показано, что скорость активации поверхности полимеров в тлеющем разряде пропорциональна мощности разряда.

Снижение давления при условии сохранения постоянной плотности тока и структуры разряда в зоне обработки приводит к увеличению эффективности активации. Наиболее целесообразной является активация полимеров при давлении порядка $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст.

Исследование кинетики активации полиэтилена и полистирола показало, что при плотности тока 7-10 мка/см² за 2-3 минуты обработки краевые углы смачивания достигают минимального значения /10-15°/, а адгезия алюминиевого покрытия - максимального значения /9-10 кгс/см²/.

На основе теоретического анализа влияния электрических параметров разряда и времени обработки на эффективность активации выведено кинетическое уравнение активации

$$y = \frac{\cos \theta_0 - \cos \theta_a}{\cos \theta_0 - \cos \theta_a} = \frac{W_0 - W_a}{W_0 - W_a} = 1 - e^{-kvt} \quad / I /$$

где y - эффективность активации /доля активированной поверхности от исходной/;

θ_0, W_0 - краевой угол смачивания и адгезия к неактивированной поверхности полимера;

7.-

θ, W_1 - то же при времени активации τ ;

θ_a, W_a - то же для поверхности с предельной степенью активации;

u - удельная мощность разряда /мощность, отнесенная к единице площади поперечного сечения камеры/;

K - константа скорости активации.

Константа K зависит от природы активируемой поверхности и является показателем энергетической эффективности активирующего действия разряда.

Из уравнения / I / при значении $y = 0,98$ /степень активации поверхности - 98%/ получена формула, связывающая длительность активации и электрические параметры разряда:

$u\tau = \frac{4}{K} = const$, например для полиэтилена

$$u\tau = 0,2 \frac{\text{вт}\cdot\text{сек}}{\text{см}^2}$$

Активация полимеров в тлеющем разряде приводит к увеличению свободной поверхностной энергии. Например, для полиэтилена с увеличением степени активации величина критического поверхностного натяжения смачивания $\sigma_{кр}$ возрастает от 21 до 50 дин/см.

Адгезия алюминиевого вакуумного покрытия к полиэтилену и другим полимерам линейно возрастает с ростом $\sigma_{кр}$.

Активированная в разряде поверхность в течение длительного времени /до 6 месяцев/ сохраняет адгезионные свойства при условии хранения образцов в сухой чистой атмосфере при комнатной температуре. Термообработка образцов /в том числе после металлизации/ приводит к существенному уменьшению эффекта активации, что связано, вероятно, с протеканием химических реакций по активным функциональным группам поверхности полимера.

Основным фактором электроразрядной активации полимеров является бомбардировка поверхности электрически заряжен-

ными частицами. Экранированная от бомбардировки поверхность образцов практически не изменяет адгезионных свойств даже при длительной обработке в тлеющем разряде.

Наличие кислорода в составе остаточных газов оказывает положительное влияние на активацию полимеров. Однако, активация поверхности полиэтилена /уменьшение краевых углов смачивания, изменение структуры и др./ наблюдается также при обработке полимера в среде инертных газов /смеси азота и аргона/. Для достижения одной и той же эффективности активации при обработке полиэтилена в среде инертных газов требуется значительно большие затраты энергии разряда, чем при обработке в среде воздуха. Активация в среде инертных газов не вызывает пожелтения пленки, наблюдаемого при обработке в атмосфере воздуха и вызванного образованием двойных связей.

Активации подвергаются тонкие поверхностные слои полимера, с увеличением длительности и интенсивности обработки толщина активированного слоя увеличивается. Механическое удаление поверхностного слоя приводит к исчезновению эффекта активации.

Изменения структуры полимера в процессе активации связаны с одновременно протекающими процессами деструкции и сшивания. Наблюдаемая потеря в весе активируемых полимеров подтверждает вывод о наличии процесса поверхностной деструкции и удалении низкомолекулярных фракций.

Физико-механические свойства пленочных полимерных материалов, как правило, ухудшаются при длительной активации. Так, обработка полиэтиленовой пленки толщиной 60 мкм в течение 30 минут приводит к уменьшению предела прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве на 20%. Структурирование полимера в результате электроразрядной обработки проявляется, в частности, в том, что полиэтилен полностью теряет способность к свариванию; растворение полиэтилена сводится к ограниченному набуханию, сопровождаемому экстрагиро-

ванием низкомолекулярных фракций; уменьшается степень кристалличности полимеров.

Образование нерастворимой гель-фракции при растворении активированного полистирола в ксилоле, позволило оценить толщину активированного слоя. При активации полистирола в течение 2-х минут толщина активированного слоя составляет 0,4 мкм, в течение 30 мин. - 0,9 мкм. Изменение микроструктуры полимеров в результате электроразрядной активации особенно наглядно проявляется при исследовании одноосно растянутого полимера под микроскопом. В этом случае наблюдается характерная полосчатая структура: ориентированные в направлении оси растяжения структурные единицы пересекаются взаимно перпендикулярно участками шитого полимера.

Совместное рассмотрение адгезионных свойств поверхности полиэтилена по отношению к различным адгезивам позволяет оценить значение указанных выше процессов, происходящих при активации полимеров. С этой целью исследовалась зависимость адгезии к полиэтилену алюминиевого вакуумного покрытия, алюминиевой фольги /наплавление полиэтилена/ и полиэтилена /соединение сваркой/ от длительности активации. В начальный период активации наблюдается существенное увеличение гидрофильности полимера и адгезии вакуумного покрытия и фольги за счет образования на поверхности полимера полярных функциональных групп; прочность сварного шва между двумя полиэтиленовыми полосками несколько уменьшается. С увеличением длительности активации наблюдается резкое уменьшение прочности сварного шва и адгезии полиэтилена к алюминиевой фольге вследствие сшивания макромолекул полимера в поверхностном слое. Адгезия же вакуумного покрытия продолжает возрастать до установления постоянного значения. Анализ этих исследований позволил высказать предположение об увеличении адгезии вакуумных покрытий к полимерам в результате предварительной активации поверхности

последних за счет образования полярных функциональных групп, сшивания макромолекул и удаления низкомолекулярных фракций.

Благоприятное влияние структурирования на адгезию вакуумных покрытий подтверждается также результатами исследований адгезии алюминиевых вакуумных покрытий к полиэтилену, структурированному фотохимическим методом.

Окисление поверхности полиэтилена в тлеющем разряде происходит с образованием перекисных радикалов, что косвенно подтверждается способностью активированной поверхности полиэтилена инициировать привитую полимеризацию. Установлено, что к активированной поверхности полиэтилена методом пост-эффекта из газовой фазы прививается до 3-4% полиакриловой кислоты. Такой способ привитой полимеризации представляет практический интерес, т.к. позволяет модифицировать свойства поверхности инертных полимеров.

В работе показано, что активация полимеров в тлеющем разряде перед химической и вакуумной металлизацией с последующим электрохимическим осаждением покрытий позволяет существенно увеличить адгезию этих покрытий.

III. Сравнительное исследование различных способов активации поверхности полимеров.

Исследовалось влияние длительности обработки поверхности полиэтилена и полистирола хромовой кислотой на адгезию алюминиевого вакуумного покрытия. Обработка поверхности в течение 2-3 минут при температуре раствора 60° приводит к увеличению адгезии вакуумного покрытия к полиэтилену от 0,2 до 9-10 кг/см²; к полистиролу - от 2,5 до 15 кг/см². Вероятный механизм активации полимеров заключается в окислении поверхностного слоя полимера и образовании полярных функциональных групп, обуславливающих высокую адгезию вакуумных металлических покрытий.

Исследовалось влияние длительности газопламенной обра-

ботки поверхности полиэтилена на эффективность активации. С увеличением длительности обработки до 4-6 секунд существенно увеличивается гидрофильность поверхности /краевые углы смачивания уменьшаются от 74 до 18°/ и адгезия вакуумного покрытия /от 0,2 до 15,0 кг/см²/. Для того, чтобы избежать оплавления поверхности полимера, газопламенную обработку следует проводить с интервалами, например, обработка в пламени - 1 сек, выдержка на воздухе - 1-2 сек. Рекомендуются следующие параметры газопламенной обработки полиэтилена перед вакуумной металлизацией:

температура пламени	- 900°С
коэффициент избытка воздуха	- 1,0
время обработки	- 4-6 сек.

Кратковременная обработка полиэтилена в толуоле /15 секунд при 80°С/ и полистирола /1 секунда при 20°С/ приводит к увеличению адгезии алюминиевого вакуумного покрытия к полиэтилену от 0,2 до 7,0 кгс/см², к полистиролу - от 2,5 до 15,4 кгс/см². Краевые углы смачивания в результате обработки возрастают на 5-10°, что связано с увеличением шероховатости гидрофобной поверхности полимеров. Улучшение адгезионных свойств поверхности объясняется удалением /экстракцией/ низкомолекулярных фракций, нарушением плотной кристаллической структуры и увеличением удельной поверхности.

Исследовалось влияние количества привитой полиакриловой кислоты на адгезию алюминиевого вакуумного покрытия. С увеличением количества привитой полиакриловой кислоты /до 10%/ адгезия вакуумного покрытия возрастает от 0,2 до 15 кгс/см². Изменение гидрофильности поверхности /величины краевых углов смачивания/ носит сложный характер. Увеличение гидрофильности и рост адгезии объясняется присутствием в составе привитого слоя полярных карбоксильных групп. Привитый слой полиакриловой кислоты изменяет рельеф /шероховатость/ 12.-

поверхности, и, тем самым, влияет на ее смачиваемость. Сочетанием двух факторов /изменением шероховатости и полярности/ обуславливается, по-видимому, сложная зависимость изменения смачиваемости поверхности от количества привитой полиакриловой кислоты.

В таблице I приведены результаты изменения адгезионных свойств полиэтилена и полистирола при изученных способах активации /в рекомендуемых оптимальных режимах/.

Таблица I

Способ активации поверхности	Полиэтилен		Полистирол	
	Адгезия кгс/см ²	θ°	Адгезия кгс/см ²	θ°
-	0,2	75	2,5	70
В тлеющем разряде	10,0	15	14,2	10
Хромовой кислотой	10,0	55	15,0	35
Газопламенная обработка	15,0	12	-	-
Обработка растворителями	7,0	80	15,4	80
Прививка полиакриловой кислоты	15,0	58	-	-

Все изученные способы активации позволяют увеличить адгезию вакуумных покрытий к полимерам. Однако, с точки зрения технологии вакуумной металлизации, наиболее перспективной является обработка поверхности в тлеющем разряде, обладающая по сравнению с другими способами следующими преимуществами:

1. Обработка проводится в металлизационной установке в процессе создания рабочего вакуума.
2. Обработка является одностадийной и "сухой", не требует вспомогательных операций.
3. Одновременно с активацией происходит очистка поверхности от загрязнений.
4. Обработка приводит к однородной активации поверхности деталей сложной конфигурации.

5. Степень активации легко регулируется изменением электрических параметров разряда или длительности обработки, отдельные участки могут быть экранированы от активации.

6. Активированная поверхность длительное время сохраняет адгезионные свойства.

7. Отсутствуют заметные изменения рельефа обрабатываемой поверхности.

IV. Влияние активации поверхности полимеров на свойства защитно-декоративных покрытий.

Исследовалась конденсация цинка на поверхности полиэтилена. Установлено, что на активированной в тлеющем разряде поверхности полимера цинк конденсируется в виде плотного блестящего слоя, на неактивированной - не конденсируется /давление в камере $5 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст., температура подложки 20°C /. Аналогичное явление наблюдалось и для других полимерных подложек /полистирола, политетрафторэтилена, полиэтилен-терефталата и капрона/, причем разница в скорости конденсации была тем значительней, чем меньше свободная поверхностная энергия полимера. С увеличением степени активации скорость конденсации цинка увеличивается, что особенно заметно при небольшой длительности активации /до 10 секунд/ и низкой плотности паров металлов. Зависимость скорости конденсации от состояния поверхности полимерной подложки обуславливается влиянием функциональных групп на образование зародышей конденсации и кристаллизации. Наличие на поверхности активных функциональных групп значительно облегчает процесс образования зародышей в результате адсорбционного взаимодействия атомов металла с этими группами и способствует созданию более плотных малопористых вакуумных покрытий. Например, пористость алюминиевых покрытий на активированной поверхности полиэтилена в 3-4 раза меньше, чем на неактивированной.

В работе изучалось влияние природы металла покрытия на адгезию к поверхности полиэтилентерефталата.

Применявшиеся для нанесения покрытий металлы можно расположить в порядке возрастающей адгезии к неактивированной поверхности полимера следующим образом: $Zn, Mg, Ag, Al, Ti, Ni, Cu, Cr$. Значения адгезии для указанного ряда металлов изменялись от $2,5 \text{ кгс/см}^2$ /для цинка/ до 40 кгс/см^2 /для хрома/. Активация поверхности полиэтилентерефталата приводит к существенному увеличению адгезии исследованных металлов /до $70-90 \text{ кгс/см}^2$ /, при этом влияние природы металла на адгезию проявляется в меньшей степени, чем на неактивированной поверхности.

Исследовалось влияние скорости испарения, давления в камере и толщины алюминиевого покрытия на его адгезию к активированной и неактивированной поверхности полиэтилена и полистирола. Показано, что увеличение скорости испарения в 15 раз, увеличение вакуума от $1 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст и изменение толщины покрытия в 30 раз /от 0,01 до 0,3 мкм/ практически не отразилось на величине адгезии.

На основании проведенных исследований можно заключить, что основное влияние на адгезию вакуумных металлических покрытий к полимерам с низкой поверхностной энергией оказывает предварительная подготовка поверхности - активация.

Показано, что активация поверхности полиэтилена не оказывает существенного влияния на коррозионную стойкость алюминиевых вакуумных покрытий при атмосферной коррозии и в 3%-ном растворе NaCl . Значительно улучшается коррозионная стойкость тонких алюминиевых покрытий при пассивации их поверхности в растворах хромовых соединений. Активация поверхности полимера позволяет в ряде случаев улучшить коррозионную стойкость вакуумных покрытий за счет уменьшения пористости и увеличения адгезии. Так, скорость коррозии алюминиевого покрытия в щелочных растворах выше для покрытия на неактивированной поверхности полиэтилена, чем на активированной.

Активация полимеров с низкой поверхностной энергией позволяет значительно увеличить износостойкость вакуумных покрытий. Например, износостойкость алюминиевых вакуумных покрытий на полистироле и полиолефинах увеличивается в 2-3 раза при активации поверхности полимеров в тлеющем разряде. Влияние активации на износостойкость менее значительно для полимеров с большей твердостью и свободной поверхностной энергией, например, полиэтилентерефталата, терморезистивных лаков и др.

Было установлено, что скорость износа металлических покрытий на полимерных подложках неодинаковая во времени истирания. Граничный с подложкой слой металла истирается медленнее, чем основной слой покрытия, что объясняется, вероятно, влиянием микрогеометрии поверхности подложки и проявлением адгезионных сил. Показано, что скорость истирания граничных слоев металлов позволяет более точно характеризовать адгезию покрытий, чем общее время истирания.

Показано, что применение твердых терморезистивных грунтовочных лаков с хорошей адгезией к полимерным подложкам является наиболее перспективным способом увеличения износостойкости систем вакуумных покрытий.

У. Исследования в области грунтовочных покрытий.

Исследовалась возможность улучшения адгезии терморезистивных лаковых пленок к полимерам с низкой поверхностной энергией путем активации поверхности полимеров в тлеющем разряде. Обработка поверхности полиэтилена и полистирола в тлеющем разряде в течение 2-3 минут привела к увеличению адгезии меламино-формальдегидного лака УВЛ-3 от 0,4 до 11,5 кгс/см² /для полиэтилена/ и от 0,8 до 23 кгс/см² /для полистирола/. Активация полимеров в тлеющем разряде приводит к увеличению

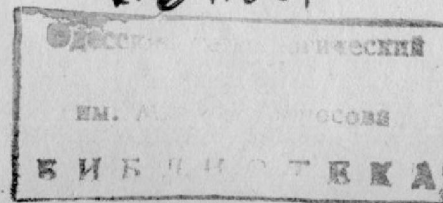
критического поверхностного натяжения смачивания, что способствует лучшему смачиванию и более равномерному растеканию лаков по поверхности полимеров.

Предварительная активация поверхности инертных полимеров позволяет использовать для грунтовки различные терморезистивные лаки. Рациональный выбор грунтовочных /и в связи с ними - защитных/ покрытий позволяет существенно улучшить эксплуатационные свойства системы вакуумного защитно-декоративного покрытия в целом /грунт-металл-защитный слой/. Указанное положение проверено на различных системах покрытий в лабораторных и производственных условиях. Для грунтовки изделий из полиэтилена и полистирола был предложен меламино-формальдегидный лак УВЛ-3 с отвердителем - малеиновым ангидридом. Активация поверхности полистирола в тлеющем разряде позволила увеличить адгезию системы: лак УВЛ-3-алюминий-лак УВЛ-3 почти в 30 раз, износостойкость - более чем в 10 раз.

Необходимость определения режимов отверждения грунтовочных лаковых покрытий вызвана тем, что не все принятые в лакокрасочной практике методы определения полноты отверждения лаков могут быть использованы в технологии вакуумной металлизации полимерных материалов. В то же время, основная часть брака при металлизации в производственных условиях связана с неполным отверждением грунтовочного покрытия. Исследования кинетики отверждения грунтовочных покрытий совместно с определением светоотражательных свойств вакуумных покрытий показали, что качественные покрытия могут быть получены, когда грунтовочный лак приобретает постоянную твердость. Координаты начальной точки постоянной твердости удовлетворительно характеризуют полноту отверждения грунтовочных покрытий, используемых в технологии вакуумной металлизации.

Показано, что для быстрого качественного определения степени отверждения терморезистивных грунтовочных покрытий

К. 11501



фольге /при дублировании в нагретом состоянии/ возрастает в начальный период активации, а затем существенно уменьшается.

Высказано предположение, что изменение адгезионных и других изученных свойств полимеров при активации в тлеющем разряде связано, главным образом, с появлением в поверхностных слоях активных функциональных групп, сшиванием макромолекул полимера с образованием пространственной структуры и удалением низкомолекулярных фракций.

5. Установлено, что активация полимеров в тлеющем разряде позволяет существенно увеличить адгезию к ним химических и гальванических покрытий.
6. Показана возможность привитой полимеризации /из жидкой и газовой фазы мономера/ на поверхности полиэтилена, активированной в тлеющем разряде.
7. Установлено, что активация поверхности полимеров в тлеющем разряде влияет на скорость конденсации и пористость вакуумных покрытий.
8. Установлено, что изменение режимов испарения в широком диапазоне не оказывает существенного влияния на адгезию вакуумных металлических покрытий к полимерам.
9. Показано, что активация поверхности полимеров позволяет существенно увеличить износостойкость вакуумных металлических покрытий, особенно на полимерах с низкой поверхностной энергией. Разработаны устройства с фотоэлектрическим и резонансным датчиками для исследования износостойкости вакуумных покрытий и кинетики истирания.
10. Отмечено, что активация полимеров не оказывает существенного влияния на коррозионную стойкость алюминиевых вакуумных покрытий в условиях атмосфер-

ной коррозии при температуре - 60°C и относительной влажности - 100%. Значительное увеличение коррозионной стойкости тонких алюминиевых покрытий может быть достигнуто путем их пассивации, например, хроматной обработкой.

11. Показано, что активация полистирола в тлеющем разряде перед нанесением грунтовочных лаковых покрытий позволяет улучшить их адгезию, расширить ассортимент грунтовочных и защитных лаков и, в результате, - улучшить износостойкость и другие эксплуатационные свойства защитно-декоративных вакуумных покрытий.
12. Определены условия отверждения грунтовочных лаков, обеспечивающие получение качественных металло-покрытий.
13. Основные результаты проведенных исследований использованы для составления технологических рекомендаций и внедрены в промышленности. Условно-годовой экономический эффект от внедрения составил 100,0 тыс. рублей.

Содержание диссертационной работы докладывалось автором на:

1. Всесоюзном отраслевом семинаре по переработке пластмасс /г.Алма-Ата, 1967 г./.
2. Семинаре "Металлизация распылением и испарением" /г.Москва, 1967 г./.
3. Научно-техническом семинаре "Нанесение металлических покрытий на изделия из неметаллических материалов" /г.Москва, 1969 г./.
4. Семинаре "Декоративная отделка деталей" /г.Ленинград, 1969 г./.

5. Научно-методическом семинаре "Использование гальванических покрытий в художественном конструировании" /г.Москва, 1969 г./.

Материал диссертации содержится в следующих работах:

1. Ставницер И.И., Холодович Р.В. "Газопламенная и электроразрядная активация полиэтилена", сб. "Культурно-бытовые изделия", Киев, Изд-во "Техніка", 1967 г.

2. Бриллиант О.А., Ставницер И.И. "Грунтовочные лаки для подготовки изделий из полистирола к вакуумной металлизации", Лакокрасочные материалы и их применение, № 3, 1967 г.

3. Эйчис А.П., Ставницер И.И. "Металлизация пластмасс испарением алюминия", сб. "Металлизация распылением и испарением", М., из-во Московского Дома научно-технической пропаганды, 1967 г.

4. Ставницер И.И., "Декоративная отделка изделий из пластмасс с применением вакуумной металлизации", Легкая промышленность, № 3, 1968.

5. Ставницер И.И. и др. "Поверхностная обработка изделий из полиолефинов в тлеющем разряде", сб. "Культурно-бытовые изделия", Киев, Изд-во "Техніка", 1968.

6. Эйчис А.П., Ставницер И.И. "Изучение износостойчивости металлизационных покрытий на пластмассах", сб. "Культурно-бытовые изделия", Киев, Изд-во "Техніка", 1968.

7. Эйчис А.П., Ставницер И.И., Рабинович С.М. "Подготовка поверхности полиэтилена к вакуумной металлизации", сб. "Декоративная отделка деталей", Л., Изд-во Ленинградского Дома научно-технической пропаганды, 1969 г.

8. Ставницер И.И., Моливер Ш.Г. "Определение адгезионных свойств поверхности полимеров", сб. "Культурно-бытовые изделия", Киев, Изд-во "Техніка", 1969.

9. Ставницер И.И., Эйчис А.П., Куцеба С.А. "Исследование адгезии вакуумных конденсатов алюминия к полиэтилену и полистиролу", сб. "Культурно-бытовые изделия", Киев, Изд-во "Техніка", 1969.

10. Ставницер И.И., Эйчис А.П. "Металлизация пластмасс в вакууме", Киев, Изд-во "Техніка" /принято к печати I - II кв. 1970 г./.